



TITLE:

RING-OPENING POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Matsumoto, Shuichi

CITATION:

Matsumoto, Shuichi. RING-OPENING POLYMERIZATION OF
TETRAHYDROFURAN. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-07-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213429>

RIGHT:

氏 名	松 本 脩 一
	まつ もと しゅう いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 222 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	RING-OPENING POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN (テトラヒドロフランの開環重合)

論文調査委員 (主 査) 教 授 三 枝 武 夫 教 授 古 川 淳 二 教 授 岡 村 誠 三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はテトラヒドロフラン（以下 THF と略記）のカチオン開環重合に関する研究をまとめたもので、8章よりなっている。

第1章では、まず、すぐれた重合開始系として知られている $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ —プロモーター系におけるプロモーターの作用機構をしらべている。ここでプロモーターとはプロピレンオキシドやエピクロルヒドリン（以之 ECH と略記）などの3員環エーテルで、これらは重合開始に必須の成分である。ここでは、 $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ (1 : 0.5)—エピクロルヒドリン系による THF の重合を、反応のごく初期 (0°C , 2分後) で CH_3ONa によって停止し、重合開始種に相当するものを検索した。その結果、ECH の開環したユニット1個と THF の開環したユニット1個とが結合し、末端に停止剤の CH_3O 基がついたものを単離同定することに成功した。この知見は新しいプロモノマーの概念を支持するものとして重要である。つまり、THF よりもカチオン開環反応性の大きい ECH が環状トリアルキルオキソニウム塩を生成し THF の開環重合をひきおこしたものである。

第2章では $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ —ECH 系による THF の重合において開始剤系の >Al-Et 結合の濃度が重合中変化するか否かをしらべている。重合前および一定時間重合させたのち、系を硫酸で分解させ、その時に発生するエタンガスの量から >Al-Et 結合の濃度をしらべた。そして、本研究の条件下では開始剤形成後は重合中変化しないことを明らかにした。この系は重合停止や連鎖移動のないリビング重合系であることが別個の研究から知られているが、これと一致した結果である。

第3章では $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ —ECH 系による THF 重合の成長反応速度定数をもとめている。この系はリビング重合であるので、成長種の数はいりモノマー分子数に等しく、それはポリマーの量と分子量からもとめられる。重合速度は成長種とモノマーとの2分子反応として表現され、その速度定数が 0°C で $8\sim 11 \times 10^{-3} \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ ともとめられた。また、 15° および 30° における値も出され、それらのアレニウスプロットから成長反応の活性化エネルギー 12 kcal/mol 、頻度因子 $5.2 \times 10^7 \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ の値がえられた。さらに開

始剤系の $\text{H}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$ 比によってその活性、即ちポリマー生成の速度は大きく変化するが、それは成長活性種の濃度がかかるためであって、速度定数そのものはあまりかわらないことがわかった。

第4章では一般の THF の重合の成長種濃度の新しい測定法を創案している。重合系を $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ で処理して成長種を定量的にフェニルエーテルにかえ、ポリマー末端のフェノキシ基を紫外スペクトルで定量する方法 (Phenoxy End-Capping 法) である。ポリマー末端のフェノキシ基の分子吸光度を決定し、また、フェニルエーテル化反応が化学量論的に進行することをしらべ、この新しい分析法の妥当性を明らかにしている。さらに、リビング重合系に適用し、ポリマーの分子量からもめた成長種濃度の値と一致することからこの方法の正しいことを確認している。

第5、6、7章では、前章で案出した方法を使い種々の開始剤系による重合時の成長種濃度を測定し、それにもとづいて成長反応速度定数を決定している。第5章は BF_3 、 SnCl_4 、 EtAlCl_2 に ECH を組合わせた開始剤系による重合に関するものである。 BF_3 の場合はリビング重合の形をとり、 SnCl_4 と EtAlCl_2 の場合は停止によって成長種が急速に消滅して行く。重合時間にもなう成長種濃度変化の曲線から成長種濃度の積分値が出され、それとモノマー濃度の対数との直線関係から成長反応速度定数の値がもめられた。それによれば、成長反応速度定数は $4 \sim 8 \times 10^{-3} \text{l/mol} \cdot \text{sec}$ のせまい範囲に入り、開始剤の種類によってはあまりかわらない。ポリマー生成速度やその重合中の変動が開始剤の種類によってかわるのは、主として成長種濃度の変動の様子が変るためで、成長反応速度によるものではない。カチオン重合系の成長種濃度がもめられた例は極めてまれで、この研究の成果はカチオン重合一般にわたって大きな意義をもつ。

第6章は $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ および $\text{Et}_3\text{O}^+\text{AlCl}_4^-$ などのトリアルキルオキソニウム塩による THF の重合をしらべている。この場合は Na フェノキシド処理で開始剤からフェネトールが生成するのでこれを除く必要がある。これはテトラリンと共に蒸留することによって定量的に除去されることがわかり、活性種濃度が正確にもめられた。 $\text{Et}_4\text{O}^+\text{BF}_4^-$ による重合では停止がおそいが $\text{Et}_3\text{O}^+\text{AlCl}_4^-$ の場合は極めてはやい。 $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ による重合の成長速度定数 $3.6 \times 10^{-3} \text{l/mol} \cdot \text{sec}$ が求められた。

第7章では、 $\text{AlEt}_3\text{—H}_2\text{O}$ (2 : 1) の系にプロピレンオキシドおよび β -プロピオラク톤をプロモーターとして組合せた場合の速度をしらべ、ECH の場合と比較した。その結果、これらプロモーターの相違によって活性種濃度が変わるだけで成長反応速度定数は変らぬことがわかった。これらはプロモーターの概念をあらたに支持するものである。

第8章は THF と 3,3-ビス(クロルメチル)オキサタン (以下 BCMO) とのブロック重合である。リビング重合系 ($\text{BF}_3\text{—ECH}$) を利用した多段重合方式によって2種類のブロックポリマーを合成している。即ちポリ-THF とポリ-BCMO の両ブロックから成る A-B 型のものと THF と BCMO とのランダム共重合体ブロックの両末端にポリ-THF ブロックとポリ-BCMO ブロックが結合したものである。後者は非結晶ブロックに結晶性のブロックがついたもので、この結晶性ブロックによって、いわゆる物理的な架橋効果がもたらされて、加硫ゴムの性質を示し、新しい弾性体素材として注目される。

論文審査の結果の要旨

本論文はテトラヒドロフラン (THF) のカチオン開環重合に関するものである。この研究の成果は次のようにまとめられる。

1. $\text{AlEt}_3\text{--H}_2\text{O}$ プロモーター系による重合の開始剤系の作用機構をしらべ、成長反応速度定数をもとめたこと。

2. THF の重合における成長種濃度の測定法を新しく創案し、それを用いて、諸種のタイプの開始剤系による重合の速度論的解析を行ったこと。

3. 成長種濃度の結果にもとづき、リビング重合開始剤を検索選択し、それによってブロック重合体を合成したこと。

$\text{AlEt}_3\text{--H}_2\text{O}$ プロモーター系の作用解明には、まず、重合初期に反応を short stop させて、開始種を単離同定し、プロモーターの挙動をはっきりさせた。つぎに反応中 Al--Et 結合の濃度に変化のないことを、系の酸分解時のエタンガス量から明らかにした。この開始剤系による重合がリビング重合であることを支持する結果である。また、リビング重合における成長種濃度がポリマー分子の濃度に等しいことから成長反応の速度定数をもとめた。そして、この系で $\text{H}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$ の比がかわるとポリマー生成の速度が大きくかわるが、それは、もっぱら成長種濃度の変化に因ることを示した。

次の成果は、一般に適用できる成長種濃度の測定とそれにもとづく速度論的解析である。重合系を $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ で処理して、成長種を相当するフェニルエーテル基にかえ、UV 分析で濃度をもとめる方法 (Phenoxy End-Capping 法) を創案した。そして、この方法で、種々の開始剤による THF の重合の成長速度定数を正しくもとめた。これによると、THF 重合のポリマー生成速度が開始剤の種類によってかわるのは主として、成長種の濃度やその生成、消滅の速度がかわるためで、成長反応の速度定数そのものはあまりかわらぬことがわかった。この知見はカチオン重合の速度論的研究で大きな意義をもつものである。

最後に成長種濃度の重合中の変化を基礎にして、リビング重合開始剤を検索選択し、3,3-ビス(クロルメチル)オキセタン (BCMO) とのブロック共重合を行った。THF と BCMO とのランダム共重合体ブロックの両側にそれぞれポリ THF とポリ BCMO のブロックが結合したものは、いわゆる“加硫ゴム”の特性を示し、これは新しい弾性体素材として興味がある。

以上、要するに本論文は THF 重合の開始剤の作用、成長反応の速度ならびにブロック共重合への応用を総合的かつ系統的に研究したものであり、その成果は学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。